

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12923

(43) 公開日 平成8年 (1996) 1月16日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 127/12	P F J			
B 3 2 B 15/08	1 0 2 B	7148-4F		
C 0 9 D 129/10	P F P			
183/00	P M M			

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-145858
(22) 出願日 平成6年 (1994) 6月28日

(71) 出願人 000001144
工業技術院長
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(72) 発明者 山崎 信助
茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院物
質工学工業技術研究所内
(74) 指定代理人 工業技術院物質工学工業技術研究所長

(54) 【発明の名称】 常温硬化可能な含フッ素共重合体・シリカガラスハイブリッド体の前駆ゾル組成物とそれを用いた含フッ素共重合体・シリカガラスハイブリッド体の製法

(57) 【要約】

【目的】 耐候性などに優れる有機溶剤可溶性の含フッ素共重合体を常温下で速やかに硬化させて耐汚染性や表面硬度などの特性を実用的な水準まで向上させる。

【構成】 分子中にヒドロキシル基を含有する含フッ素共重合体の有機溶剤溶液に加水分解性アルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物を混合し、これにさらに酸触媒を添加して、含フッ素共重合体・シリカガラスハイブリッド体の前駆ゾル組成物を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フルオロオレフィン成分とアルキルビニルエーテルもしくはアルキルビニルエステル成分を主構成成分とし、かつ分子中にヒドロキシル基を含有する含フッ素共重合体の有機溶剤溶液（塗料用フッ素樹脂ワニス）と、(B) 加水分解性アルコキシシラン又はその部分加水分解縮合物とを、A成分とB成分との固形分の重量比が $A/B=1/3\sim 4/1$ となるように含有し、これにさらに(C) A、B両成分の総重量に対し0.1～2.5重量%の有機強酸からなる酸触媒を含有させたことを特徴とする含フッ素共重合体・シリカガラスハイブリッド体の前駆ゾル組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の前駆ゾル組成物を基材に塗布し、ついで自然乾燥もしくは強制乾燥することを特徴とする含フッ素共重合体・シリカガラスハイブリッド体の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高耐候性塗料などに利用される有機溶剤可溶型の含フッ素共重合体からなる塗料用フッ素樹脂の改質に係わるものである。

【0002】

【従来の技術】 有機溶剤可溶型の含フッ素共重合体（塗料用フッ素樹脂）は、耐候性に優れるため、近年メンテナンス・フリーの高性能塗料用ベースとして高層建築・大型構造物・船舶・車輛等広い分野で利用が進んでいる。かかる有機溶剤可溶型の塗料用フッ素樹脂としては、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどのフルオロオレフィン成分とシクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルあるいは高級カルボン酸ビニルエステルなどのアルキルビニルエステル成分とを主構成成分として、これに特定量のヒドロキシルアルキルビニルエーテルあるいはクロトン酸ヒドロキシルアルキルなどのヒドロキシル基を含有する単量体成分を共重合した含フッ素共重合体が公知となっていて各社から上市されている（特開平3-231906、特公昭60-21686、特公昭61-49323）。かかる有機溶剤可溶型の含フッ素共重合体は、キシレンなどの有機溶剤の揮発により透明な皮膜を与え、そのままラッカー型塗料としても使用できるが、耐汚染性や塗膜の硬度を実用的な水準まで到達させるためには架橋処理を必要とし、通常イソシアネート化合物やメチル化メラミン樹脂などのアミノプラスト樹脂系の硬化剤を配合して使用される。しかし、イソシアネート化合物などによる室温硬化は、かなり遅く通常一週間以上を要すること、メラミン樹脂系硬化剤による焼き付け硬化もかなりの高温（180℃ 30分、280℃ 3分）を必要とする。また、硬化しても塗膜の硬度が十分でなく、多くは鉛筆硬度でH～2Hであり、また、60度鏡面光沢度も81～83%（20度鏡面光沢度65～72%）で、

なお一層の改良が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、前記従来技術に鑑みて耐候性などの優れた塗膜を形成し得るフッ素樹脂塗料のより一層の高性能化をはかり、かつ常温でも急速に硬化して現場施工をも可能とすることによって大型建設機械装置や橋梁、化学プラントなどの構造物あるいはトンネル内壁、床コーティング、建物外壁など耐久性を向上させた長期間のメンテナンスフリーの塗料材料を始めとして、金属、ガラス、セメント、コンクリート、プラスチック、木材など各種の基材に対し、硬度、耐水性、耐溶剤性、光沢性、耐候性、耐食性などが改善されたコーティング材料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、前記課題を解決すべく、市販品の有機溶剤可溶型の水酸基を含有する塗料用の含フッ素共重合体に、シリカガラス前駆体のテトラエトキシシラン、テトラメトキシシランあるいはその部分縮合体のエチルシリケート40（商品名、コロコート社製）やメチルシリケート51（商品名、三菱化成社製）などの市販のアルコキシ化合物を必要により少量のエタノールやブタノールと共に混合して、微量の酸触媒の存在下でナノメーターサイズのシリカ粒子とのハイブリッド化によるシロキサン結合の導入について鋭意研究を重ねた結果、上記の各成分を特定比率で混合したゾル組成物によると、コーティング時の濡れ性が良く、塗布や含浸が容易となり、しかも乾燥硬化速度が著しく速くなり、自然乾燥だけで非常に硬度の高い高光沢性のかつ密着性の良い塗膜が形成できることを見だし、本発明を完成するにいたった。

【0005】 すなわち、本発明は、第一に、(A) フルオロオレフィン成分とアルキルビニルエーテルもしくはアルキルビニルエステル成分との共重合体を主構成成分とし、かつ分子中にヒドロキシル基を含有する含フッ素共重合体の有機溶剤溶液（塗料用フッ素樹脂ワニス）と、(B) 加水分解性アルコキシシラン又はその部分加水分解縮合物とを、A成分とB成分との固形分の重量比が $A/B=1/3\sim 4/1$ となるようエタノール、イソプロパノール、1-ブタノールなどを用いて溶解し、これにさらに(C) A、B両成分の総重量に対し0.1～2.5重量%の酸触媒を含有させたことを特徴とする含フッ素共重合体・シリカガラスハイブリッド体の前駆ゾル組成物に関する。また、第二に、上記の前駆ゾル組成物を基材に塗布し、ついで自然乾燥もしくは強制乾燥することを特徴とする含フッ素共重合体・シリカガラスハイブリッド体の製法に関する。本発明の上記ゾル組成物において、C成分の酸触媒の使用は不可欠で、触媒量が少なすぎる場合は濡れ性が悪かったり、相分離を起こす場合もあり、また、硬化が不十分となり塗膜は粘着性を帯びるなど常温での硬化は不可能であった。一方、触媒

量が多すぎる場合は、塗膜は梨地様となり透明性や光沢性、基材に対する密着性が著しく損なわれた。前記ゾル組成物を基材に塗布すると、キシレンなどの有機溶剤の揮発と共にテトラエトキシシランなどのアルコキシド化合物が空気中の水分などによって加水分解・重縮合することによって急速に該組成物は乾燥硬化して無色透明性で高光沢性の堅い塗膜を形成する。塗膜の硬度はシリカ成分の含有量によって異なるが自然乾燥硬化だけでヌープ硬度KH=20~34（鉛筆硬度換算2H~6H相当）のかなり硬度の高い塗膜が形成された。

【0006】本発明においてA成分として用いられる含フッ素共重合体としては、市販のものを用いることができるが、具体的には特公昭60-21686号公報、特開昭63-2304号公報に記載される、フルオロオレフィン、シクロヘキシルビニルエーテル、アルキルビニルエーテルおよびヒドロキシルアルキルビニルエーテルに基づく単位をそれぞれ特定量含有する含フッ素共重合体があげられる。また、特開平3-231906号公報に記載される、全単量体の合計量を規準として、(a)フルオロオレフィン単量体単位：30~60モル% (b)クロトン酸ヒドロキシルアルキル単量体単位：3~30モル% (c)上記以外のビニル単量体単位：10~67モル%を含有する含フッ素共重合体があげられる。含フッ素共重合体の有機溶剤としては、種々の溶剤が使用可能であり、キシレン、トルエンのごとき芳香族炭化水素類、n-ブタノールのごときアルコール類、酢酸ブチルのごときエステル類、メチルイソブチルケトンのごときケトン類、エチルセロソルブのごときグリコールエーテル類等の他、市販の各種シンナーも採用可能であり、これらを種々の割合で混合して使用することも可能である。かかる有機溶剤は被塗物の状態、蒸発速度、作業環境等を勘案して適宜選定し、使用量を設定することができる。通常、ワニス中の固形分濃度には特に制限はないが、40~70重量%程度が好ましく、50~60重量%がより好ましい。本発明で使用するA成分としての含フッ素共重合体の有機溶剤溶液（塗料用フッ素樹脂ワニス）は、より好ましくは、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどのフルオロオレフィンに、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルや高級カルボン酸ビニルエステルなどのアルキルビニルエステルを、交互共重合したものを主構成成分とし、これにクロトン酸ヒドロキシルアルキルやヒドロキシルアルキルビニルエーテルなどを共重合して分子中にヒドロキシル基を含有させた含フッ素共重合体をキシレンその他の有機溶剤に溶解させてなるものである。この種の共重合体の水酸基価は特に制限がなく、好ましくは20mg KOH/g-樹脂~120mg KOH/g-樹脂であるが、この範囲外でも本発明を適用できる。このような共重合体としては、上市されているものでは、旭硝子（株）製品のルミフロンLF-100（水酸基価2

6mg KOH/g-樹脂）、同ルミフロンLF-200（水酸基価32mg KOH/g-樹脂）、同ルミフロンLF-400（水酸基価24mg KOH/g-樹脂）、同ルミフロンLF-600（水酸基価31mg KOH/g-樹脂）、東亜合成化学工業（株）製品のザフロンFC-110（水酸基価44mg KOH/g-樹脂）、同ザフロンFC-220（水酸基価53mg KOH/g-樹脂）、同ザフロンXFC640（水酸基価100mg KOH/g-樹脂）などが挙げられる。また、本発明で用いられるB成分としての加水分解性アルコキシシランとしては、一般式Si(OR)_n（式中Rは炭素数1~4の飽和炭化水素基、nは2~4の整数を示す）で表される低級アルコキシシラン類が挙げられる。かかるアルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランなどのテトラアルコキシシラン、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシランなどのトリアルコキシアルキルシランなどが挙げられるが、ジンクリッチペイントや鋳造用のバインダーとして工業用に使用されているアルキルシリケート（テトラメトキシシランやテトラエトキシシランの部分加水分解重縮合物（シロキサン結合を有する）のエチルシリケート40やメチルシリケート51がより好適に使用される。

【0007】本発明では、B成分の加水分解・重縮合を促進するために、C成分として微量の酸触媒を必要とする。該触媒としてはp-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、デカンスルホン酸、パーフロロスルホン酸などの有機強酸が好ましく使用される。また、5~10%の塩化水素を含有するメタノールなども使用できる。その使用量は、既述の理由により、通常A、B両成分の総重量に対し、0.1~2.5重量%程度、好ましくは0.25~1重量%である。本発明の前駆ゾル組成物において、有機ポリマー成分であるA成分と、無機ガラス成分であるB成分との混合割合は、重要であり、両者の固形分の重量比率がA/B=1/3~4/1となるようにすべきである。B成分がA成分の3倍量を超えると生成コーティング膜にスジや亀裂を生じ、密着性が著しく低下する。また、B成分がA成分の1/4倍量より少なくなると、膜の硬度などが低下する。A、B両成分の混合比率は、B成分の種類によっても多少相違する。たとえばB成分としてテトラエトキシシランを用いた場合は、A/B=2/3~3/1、テトラメトキシシランの縮合物のメチルシリケート51を用いた場合はA/B=1/1~4/1、とするのが好適である。本発明の前駆ゾル組成物は、A成分の含フッ素共重合体の有機溶剤溶液に、B成分の加水分解性アルコキシシラン又はその部分加水分解縮合物を、必要によりエタノール、イソプロパノール、1-ブタノールなどのアルコールを用いて、均一に溶解させ、これにさらにC成分の酸触媒を添加することにより、調製される。各成分を混合するときの温

度及び時間に制限はなく、得られるゾル組成物が均一で透明な溶液状態となればよい。また、C成分の酸触媒は使用直前に添加してもよいが、あらかじめA、B両成分にC成分を混合してなる前駆ゾル組成物は、密栓状態ならば比較的長期間ゾル状態を保持してゲル化することは少ない。本発明の方法によれば、このように調製される均一な前駆ゾル組成物をガラス板など各種基材に塗布した後、自然乾燥するだけで、また必要により60～150℃で強制乾燥することにより、密着性の良い高光沢性の無色透明な堅い塗膜を形成できる。塗膜は高度に架橋されていて有機溶剤、強アルカリ、強酸に全く変化がみられず、沸騰水中でも安定である。また、クロロトリフルオロエチレンを主成分とする含フッ素共重合体は耐放射線性が期待できる。前記ゾル組成物を基材に塗布するには、浸漬塗装法のほか、スプレーガン、ブラシ、ローラー、ドクターナイフなどを用いた通常の塗装方法が採用できる。乾燥硬化後の膜厚としては通常5～50μmが好ましく、厚みがこの範囲よりも大きすぎると基材との密着性が低下し、亀裂、剥離を生成しやすくなる。また、小さすぎると塗膜の保護効果が低下すると共にピンホール等の欠陥が発生しやすくなる。本発明の組成物はクリアー塗料としても使用できるし、さらに顔料などの着色剤を配合して着色塗料としても使用できる。さらに、必要に応じてレベリング剤や紫外線吸収剤など各種の公知の添加剤を用いることができる。

【0008】本発明の組成物を塗料ベースとして使用する場合は、表面硬度、光沢性に優れると共に耐溶剤性、耐汚染性、耐候性に優れた塗膜を室温乾燥硬化といった穏和な条件下で与えることができるものであり、カラー鉄板、アルミ板、ステンレススチールなどの金属やガラス、セメント等の無機材料を始め、FRP樹脂、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ナイロン、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカボネートなどの各種プラスチックや木材などに塗装して高光沢性の耐スクラッチ性、耐磨耗性に優れた表面保護用塗料材料として極めて有用である。特に現場施工可能な耐候性の良いメンテナンスフリーの常乾型塗料として屋外使用に対して有用で、橋梁、建設機械、船舶・車輛、タンク、化学プラントを始めサンルーム、天窓、ソーラー用品、フェンス、ベランダ、ベンチ、クーリングタワー、支柱、道路標識、広告塔などの被覆材料や光劣化しやすい基材の保護などに有用である。本発明の組成物がシリカガラスとのハイブリッド膜を形成し、生成皮膜が常温で硬化する理由などについては詳細はまだ定かではない。多分前記ゾル組成物を基材にコーティングした後自然乾燥または強制乾燥すると、空気中の水分との作用によってアルコキシシランの加水分解性のアルコキシド基が加水分解すると同時に該部位間で重縮合が進行してシリカ粒子を生成し、該シリカ粒子表面のシラノール基が水酸基を含有する該フッ素共重合体と水素結合もしくはエステル結合し

てシリカとのハイブリッド体膜が形成されるものと考えられる。

【0009】

【実施例】次に本発明の含フッ素共重合体・シリカガラスハイブリッド体の前駆ゾル組成物及び該ハイブリッド体の製法を実施例に基づいて、さらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0010】実施例1

10 クロロトリフルオロエチレンとテトラフルオロエチレン及びシクロヘキシルビニルエーテルを主構成成分として、分子中にヒドロキシル基を含有する市販の塗料用フッ素樹脂ワニスであるルミフロンLF-200（旭硝子製品）20gにメチルシリケート51（三菱化成製品）10gを30gの1-ブタノールとともに混合し、さらに0.050gのp-トルエンスルホン酸を触媒として添加し、透明で低粘性の前駆ゾル組成物を調製した。この組成物は長期間安定で、このものをガラス板、アルミ板などに塗布し、自然乾燥硬化させた。塗膜は無色透明で亀裂・スジの生成はなく、密着性と耐溶剤性に優れており、寺沢式微小硬度計（SM-2 太洋テスター製）による塗膜のヌープ硬度はKH≒3.5、鉛筆硬度換算で6H相当であった。また、塗膜の光沢性は非常に良く、60度鏡面反射光沢度で130%で、塗布前のガラス面とほとんど同じ値を示した（変角光沢計 日本電色工業 VG-1D型）。替盤目カットのテープ剥離試験は100/100で密着性は良好であった。塗膜の耐溶剤性は良く、キシレン中に一週間浸漬で変化がなく、またキシレンをガーゼに含浸させ塗膜を100回以上こすっても塗膜に変化がないことを確認した。塗膜の撥水性、撥油性も塗料用フッ素樹脂単体と殆ど変わらなかった。

【0011】比較例1

実施例1において、メチルシリケート51の量を含フッ素共重合体の1.5～2倍の45～60g用いた場合は塗膜の厚い部分に細かいスジや網目状の亀裂を生じ、また剥離が著しく造膜性が不良となった。塗膜の厚さが薄い場合は亀裂はないが密着性が悪いため傷が付きやすかった。また、実施例1において、メチルシリケート51の量も含フッ素共重合体の1/3以下の場合では亀裂の無い良好な塗膜が形成されたが、塗膜の硬度は十分でなく微小硬度計によるヌープ硬度はKH=4～6、鉛筆硬度換算2B相当であった。しかし、タックフリーの耐汚染性の良好な塗膜が形成され、常温で硬化するため、高い硬度を必要としない建築用弾性塗料ベースとしては、より有用である。

【0012】実施例2

40 クロロトリフルオロエチレンとテトラフルオロエチレン及びシクロヘキシルビニルエーテルを主構成成分とし、分子中にヒドロキシル基を含有する市販の塗料用含フッ素樹脂ルミフロンLF-400（旭硝子製品）25gに

メチルシリケート51を25g混合し、さらに20gのエタノールと0.050gのp-トルエンスルホン酸を添加して無色透明性で低粘性の均一な前駆ゾル組成物を調製した。このゾル組成物をスライドガラス上に流延し室温で乾燥硬化した塗膜は無色透明で密着性が良く高光沢性であった。微小硬度計によるヌープ硬度はKH=44、鉛筆硬度換算で6H以上であった。実施例1と同様の試験により、基盤目剥離試験で剥離はなく、キシレン、エタノール等の有機溶剤に浸漬しても全く変化がみられなかった。

【0013】実施例3

クロロトリフルオロエチレンと高級カルボン酸ビニルエステルを主構成成分とし、分子中にヒドロキシル基を含有する市販の塗料用フッ素樹脂ワニスザフロンFC-220（東亜合成化学工業製品）20gにメチルシリケート51（三菱化成製品）30gを20gのエタノールと共に混合溶解後、酸触媒として0.05gのp-トルエンスルホン酸を添加してコーティング用の前駆ゾル組成物を調製した。上記組成物をアルミ板、スライドガラス板などに塗布し、室温で乾燥硬化させた。溶剤成分（キシレン、エタノールなど）の揮発と共に急速に硬化してタックフリーの堅牢な塗膜が形成されることを認めた。寺沢式微小硬度計による塗膜のヌープ硬度はKH=25、鉛筆硬度換算で3H相当であった。基盤目カットのテープ剥離試験は100/100で密着性は良好であった。塗膜の耐溶剤性は良く、ベンゼン中に一昼夜浸漬で変化がなく、キシレンをガーゼに含浸させ塗膜を100回以上こすっても塗膜に変化がないことを確認した。塗膜の撥水性、撥油性も塗料用フッ素樹脂単体と殆ど変わらない。

【0014】比較例2

実施例3において酸触媒のp-トルエンスルホン酸を使用しない場合は、ガラス板などの基材に対する濡れ性が悪く、また、自然乾燥では殆ど硬化せず塗膜は粘着性であった。また、酸触媒のp-トルエンスルホン酸を実施例1の処方より多量の0.5g用いた場合は塗膜全面に網目状の多数のすじが生じ皮膜自体も曇りガラス様となって透明性を失った。また、密着性が悪く傷が付きやすかった。

【0015】実施例4

フルオロオレフィンとビニルエステル共重合体を主構成成分とし、ヒドロキシル基（水酸基価100mg KOH/g）の含有量をより高めた開発品の高水酸基価塗料用フッ素樹脂ザフロンXFC-640（東亜合成化学工業

製品）20gにテトラエトキシシラン30gあるいはメチルシリケート51を8gを10gの1-ブタノールと混合溶解後、0.10gのp-トルエンスルホン酸を触媒として添加してそれぞれコーティング用の前駆ゾル組成物を調製した。上記組成物をスライドガラス上に流延し室温で乾燥硬化し、それぞれ無色透明で高光沢性の良好な塗膜が形成された。微小硬度計によるヌープ硬度はそれぞれKH=28、KH=30であった。実施例1と同様の試験により、両方とも基盤目剥離試験で剥離はなく、キシレン、エタノール等の有機溶剤に浸漬しても全く変化がみられなかった。

【0016】比較例3

実施例3においてクロロトリフルオロエチレンを主成分とする塗料用含フッ素樹脂ザフロンFC-220（東亜合成化学工業製品）40gにメラミン樹脂系硬化剤としてサイメル303（三井東圧）10gを混合してスライドガラス上に流延乾燥後、180℃で30分ホットプレート上で加熱すると無色透明性の高光沢性の塗膜が得られた。塗膜の硬度はヌープ硬度KH=9（鉛筆硬度換算HB相当）であった。また、サイメルを添加した含フッ素樹脂溶液は経時的にゲル化し長期保存はできなかった。

【0017】

【発明の効果】塗料用の含フッ素樹脂は耐候性に優れたメンテナンスフリーの高性能塗料ベースとして建築、大型構造物、船舶・車輛、屋外構築物、各種工業製品などの広範囲の分野での用途に実績をのばしているが、本発明によるハイブリッド体も同様の用途により高性能化された素材を提供することができる。一般に塗料用の含フッ素樹脂は塗膜が柔らかく、そのままでは使用できず、イソシアネート化合物による常温硬化やアミノプラスト樹脂による焼き付け硬化がなされ使用時に硬化剤の添加が必要である。本発明の方法によるハイブリッド体は、調製された前駆ゾル組成物をコーティング後、常温乾燥するだけで自己架橋が進み、急速に硬化して皮膜硬度と耐候性、耐溶剤性、光沢性などが著しく改善された高性能塗膜が得られることから常乾型ラッカーとして好適に使用できる。このことから、現場施工を含めてより高性能化された塗料用のフッ素樹脂ベースとしてより広い分野での利用が可能である。また、成分として非常に安価なアルキルシリケートを用いるため、高価なフッ素樹脂の使用量が相対的に減少してコスト的にも有利で実用性が高い。